

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-279515

⑬ Int. Cl.³

C 01 F 5/14
5/22

識別記号

庁内整理番号

7158-4C
7158-4C

⑭ 公開 平成2年(1990)11月15日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 超微粒子水酸化マグネシウム及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-99070

⑰ 出 願 平1(1989)4月18日

⑱ 発 明 者 池 田 守 良 岡山県玉野市山田3218-11

⑲ 発 明 者 日 原 慎 吾 岡山県赤磐郡瀬戸町宿奥672-5

⑳ 出 願 人 ナイカイ塩業株式会社 岡山県倉敷市児島味野1丁目11番19号

㉑ 代 理 人 弁理士 森 廣三郎

明 細 書

1. 発明の名称

超微粒子水酸化マグネシウム及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1 B E T比表面積25~100 m²/gで、嵩密度0.04~0.30 g/cm³の超微粒子水酸化マグネシウム。

2 強攪拌下に、マグネシウム塩の水溶液にアルカリを短時間のうちに投入し、反応が完結するまで攪拌を継続し、水洗後凝集防止剤で表面処理を施した後、固液分離して乾燥、解砕することを特徴とする超微粒子水酸化マグネシウムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、超微粒子水酸化マグネシウム及びその製造方法に関するもので、特に合成樹脂やゴムに配合して優れた透明性、難燃性を得る目的で開発したものである。

〔従来の技術〕

各種樹脂を難燃化するための手段として、水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムなど金属水

酸化物を樹脂中に配合することが知られている。しかし、高度の難燃効果を付与するためには多量配合が必要であり、樹脂本来の優れた物性を損なわないためには樹脂と充填剤との親和性を向上させ、樹脂中での分散を良くすることが不可欠である。

珪酸中和、排煙脱硫、クリンカーの原料などの用途に大量生産されている水酸化マグネシウムは、非常に微細な結晶が強固に凝集した構造をもち、粉砕によって完全に一次粒子にまで分散させることは不可能である。したがって、一次粒子が小さくB E T比表面積が大きいものであっても、嵩密度は大きい。

樹脂又はゴム中での分散性を改善するために、中間体を経て水熱反応により一次粒子のよく発達した水酸化マグネシウムを得る方法(特公昭63-48809号)、酸化マグネシウムを水和することによって一次粒子のよく発達した水酸化マグネシウムを得る方法(特開昭63-277510号)などが提案されている。このような水酸化マグネシウムは、凝集

粒子が極めて少なく、BET比表面積が小さく嵩密度が大きい。

【発明が解決しようとする課題】

上記提案で合成された一次粒子がよく発達した水酸化マグネシウムを、熱可塑性樹脂に配合して得た組成物は、機械的性質において優れているものの、粒子が大きいので耐酸性が極めて悪い。また、各種ゴムに配合したとき補強性がほとんど得られない。更にまた、これらの製造方法では設備、工程でコスト高になり、不利である。

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、極めて微粒子で凝集粒子がほとんど存在しない高分散性の水酸化マグネシウムが、上記の諸欠点を解決し得ることを見出した。

更に本発明者等は、水溶性マグネシウム塩とアルカリとを反応させて水酸化マグネシウムを得るにあたり、攪拌方法、アルカリの注入方法、凝集防止の方法を工夫することにより、従来技術では得ることができなかった、極めて微粒子でありながら凝集粒子がほとんどない、分散性の優れた水

がでなかった。

上記の超微粒子高分散性の水酸化マグネシウムは次のようにして製造することができる。

マグネシウム塩の水溶液とアルカリとの反応によって水酸化マグネシウムを製造するにあたって、(1)高速攪拌機を用いて強攪拌しながら、(2)マグネシウム塩の水溶液にアルカリを15分以内、好ましくは1分以内、更に好ましくは10秒以内に投入し、反応が完結するまで攪拌を継続し、(3)水で十分に洗浄した後に凝集防止剤で表面処理を行ない、固液分離して乾燥・解砕を行なう。

原料として用いるマグネシウム塩は、例えば塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、更に海水や製塩工程の副産物として得られる苦汁などを挙げることができる。

アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア水などを挙げることができる。

マグネシウムと水酸基の比 OH/Mg は0.2~1.2、好ましくは0.5~1.2、更に好ましくは0.8~1.1が

酸化マグネシウムを得る方法に関して、まったく新しい知見を得た。

本発明による水酸化マグネシウムは、BET比表面積25~100 m^2/g 、好ましくは30~60 m^2/g 、嵩密度0.04~0.30 g/cm^3 、好ましくは0.05~0.20 g/cm^3 という粉体物性によって特徴づけられる。BET比表面積が25 m^2/g 以下の場合には、粒子が大きすぎ熱可塑性樹脂に配合したとき十分な耐酸性が得られず、樹脂組成物は不透明になり、ゴムに対する補強性も不十分である。BET比表面積100 m^2/g 以上の水酸化マグネシウムは、本発明の方法では得ることができなかった。このような微粒子からなる粉体は、凝集粒子がほとんどない程度まで十分に解砕されれば嵩密度は小さな値を示すはずであり、嵩密度0.30 g/cm^3 以上の場合には、解砕が不十分か、又は解砕が充分にできない程度に強固な凝集体を含んでいることを示し、熱可塑性樹脂に配合したとき十分な機械的性質(伸び、強度など)が得られず、ゴムに対する補強性も低い。嵩密度0.04 g/cm^3 以下の粉体は本発明の方法では得ること

適当である。 OH/Mg が0.2より小さい場合、マグネシウムの利用率が小さくてコスト的に不利であり、また1.2より大きい場合純度の低下が著しくなる。

攪拌については、高い剪断力により高分散を維持しながら反応を行なうために反応槽内全体に強い流動を起こさせる必要があり、特にマグネシウム塩の水溶液やアルカリに高濃度のものを用いるとき高粘度になるので、槽径の20%以上、好ましくは30%以上の翼径を持ったタービン翼を高速回転させる方式が好ましい。しかし、反応槽内全体に強い流動を起こさせることができるものであれば、攪拌機の形式は特に限定しない。

マグネシウム塩溶液とアルカリとの接触に要する時間は短いほどよく、回分式反応においてはアルカリを15分以内、好ましくは1分以内、更に好ましくは10秒以内に投入し、反応が完結するまで攪拌を継続し、連続式反応の場合には反応槽における反応液の滞留時間が15分以内、好ましくは1分以内、更に好ましくは10秒以内になるような反

応槽でマグネシウム塩溶液とアルカリとを混合して、その後更に反応が完結するまで攪拌を継続する。マグネシウム塩溶液とアルカリとの接触に15分以上の長時間を要する場合は、凝集粒子の生成が多くなって好ましくない。また、反応が完結するのに要する時間は概ね30分程度であるが、この時間を超えて攪拌を継続することは差し支えない。

このようにして、得られた水酸化マグネシウムが懸濁した反応液は、水を用いて充分に洗浄する。水酸化マグネシウムは高度に分散しており凝集粒子はほとんど存在しないが、これをそのまま乾燥したのでは硬い凝集体となって再分散が困難であるから、用途に応じた適当な凝集防止剤で表面処理を行なった後、析過、乾燥、解砕を行なう。

ここで用いる凝集防止剤としては、飽和脂肪酸カルボン酸、不飽和脂肪酸カルボン酸のアルカリ金属塩（具体的には例えばステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウムなど）、ロジン、樹脂

酸又はその変性物のアルカリ金属塩等を挙げることができる。これらの凝集防止剤又はその混合物の水溶液を攪拌しながら、その中に水酸化マグネシウムの懸濁液を注入するか、又はその逆に、水酸化マグネシウムの懸濁液を攪拌しながらその中に凝集防止剤またはその混合物の水溶液を注入する方法で表面処理を行なうことができる。

更に、これらの凝集防止剤で表面処理をし乾燥した後に、必要に応じてシランカップリング剤、チタンカップリング剤等の水系で用いることができる。できない処理剤で追加の表面処理を行なうこともできる。

上記のように表面処理された水酸化マグネシウム粉体は、凝集粒子がほとんどない程度の完全に一次粒子にまで解砕することが容易である。この解砕には、特に解砕機の機種は限定しないが、例えばジェットミル等を用いることができる。

このようにして得られた粉体は、X線回折により水酸化マグネシウムであることが確認され、微粒子であるためにBET比表面積は25~100 m^2/g

となり、ほとんど完全に一次粒子にまで解砕されているために非常に嵩高いものとなり、嵩密度は0.04~0.30 g/ml にもなる。

なお、このように嵩高い粉体は貯蔵、輸送、取り扱いなどが不利であるが、圧縮、脱気等によって嵩を小さくすることは一向に差し支えない。

【作用】

本発明に係る水酸化マグネシウムはBET比表面積が25~100 m^2/g と、従来にない超微粒子であるため、透明プラスチック、透明シリコンゴムなどに多量混合しても透明性を失わずに難燃性の付与や機械的性質の向上したフィルム成形物が得られる。また、紫外線の吸収率も高くなる。天然ゴム、合成ゴムに配合して良好な難燃性を与える。

製造過程における高速攪拌と高濃度アルカリの短時間接触反応で一次粒子に解砕された超微粒子となる。次いで、水洗、凝集防止剤での表面処理で一次粒子の凝集を抑えて極めて小さな0.04~0.3 g/ml の嵩密度の状態を保持する。

【実施例】

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

直径80mmのタービン型攪拌プロペラが付いた回転数1500rpmの攪拌機を取付けた容量20 L の邪魔板付き円筒型反応容器に、60℃に加熱した苦汁(Mg^{2+} 2.30eq/kgを含む)10kgを取り、強攪拌しながら、60℃に加熱した水酸化カルシウム懸濁液(水酸基6.39eq/kgを含む)を10秒間で投入し、30分間攪拌を継続した。

固形分を充分に水洗した後、固形分重量の5%の不飽和脂肪酸カルボン酸ナトリウム石鹼の熱水溶液で表面処理を行ない、固液分離した後100℃で乾燥して解砕した。

得られた粉体はX線回折によれば水酸化マグネシウムであり、走査型電子顕微鏡で観察すると、大部分が直径0.2ミクロン以下、厚さ0.05ミクロン以下の薄片状粒子で、凝集粒子は極めて少なかった。また、BET比表面積は34.7 m^2/g 、嵩密度は0.074 g/ml であった。

ここでいうBET比表面積とは、液体窒素温度における窒素分子の吸着量から求めた値、また嵩密度とは、次のような方法で測定した値である。すなわち250mlのガラス製メスシリンダーに、バイブレーターを用いて粉体を分散させながら落下させ、粉体が十分に落ち着いた後に、その体積と粉体の重量から計算する。

粉体130重量部をエチレン-アクリル酸エチル共重合体(E EA)100重量部に二軸ロールを用いて混練し、圧縮成形機で2mm厚のシートとして、その物性を測定した。その結果を第1表に示す。

第1表

	配合量	伸び	強度	酸価指数	※耐酸性
	(phr)	(%)	(kgf/cm ²)		(%)
対 照	0	710	1.78	18.5	0.0
実施例1	130	565	1.16	30.5	-0.2
比較例1	130	498	0.68	27.0	-20.6
比較例2	130	55	0.84	27.5	-

※耐酸性：厚み2mmのシートを5cm×5cmの大きさに切り、

250mlの10%硫酸中に室温で7日間浸漬したのちの重量変化

あった。実施例1と同様に試料を作成して物性を測定した結果を第1表に示す。

これらの結果から、本発明の水酸化マグネシウムを用いたプラスチックは、耐酸性の低下がほとんどなく、しかも、300nm以下の紫外線をよく吸収し可視光線の透過率の大きな透明なフィルムとなることが判明した。

実施例2

実施例1と同様に反応し水洗した水酸化マグネシウムスラリーに対して、固形分3%のロジン石鹸を加えて表面処理し、固液分離し、100℃で乾燥し、解砕して得た粉体のBET比表面積は53.7 ml/g、嵩密度は0.048g/mlであった。この粉体をバンバリーミキサーを用いて各種ゴムに配合し、スチームプレスで加硫して物性を測定した。その結果を第2表に示す。

比較例3

比較例1で用いた水酸化マグネシウム粉体を実施例2と同様にして各種ゴムに配合し、スチームプレスで加硫して物性を測定した。そのうちのE

また、厚さ0.1mmのフィルムを作成し分光光度計を用いて光の透過率を測定した。その結果を第1図に示す。

比較例1

熱可塑性樹脂用離脱剤として市販されている飽和脂肪酸で表面処理された水酸化マグネシウムは、走査型電子顕微鏡で観察すると、粒子直径1ミクロン程度で凝集粒子がほとんど存在しない粉体である。この粉体のBET比表面積は5.0 ml/g、嵩密度は0.417g/mlであった。実施例1と同様に試料を作成して物性を測定した結果を、第1表及び第1図に示す。

比較例2

炭酸中和用、排煙脱硫用として市販されている水酸化マグネシウムを、粉体重量の2%の不飽和脂肪酸石鹸で表面処理した粉体を走査型電子顕微鏡で観察すると、一次粒子は直径0.3~0.1ミクロン程度であるが、ほとんどすべてが直径5ミクロン程度以下の強固な凝集体であった。この粉体のBET比表面積は9.1 ml/g、嵩密度は0.481g/mlで

PDMについての測定結果を第2表に例示する。

第2表

配合比率 (重量部)	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ゴ ム	NR	SR	NR	EPDM	EPDM	EPDM	EPDM
	100	100	100	100	100	100	100
フィラー	100	70	70	70	70	70	40
ZnO	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
S	2.5	2	2	1.5	1.5	1.5	1.5
促進剤	CZ 0.6	DM 1.5	DM 1.5	TS 1.5	TS 1.5	TS 1.5	TS 1.5
		D 0.5	DT 0.2	M 0.5	M 0.5	M 0.5	M 0.5
加硫条件							
温度 ℃	140	150	150	160	160	160	160
時間 min	30	10	20	20	20	20	20
物 性							
伸 び %	523	685	582	663	385	585	705
引張り強度 _{MPa}	238	178	267	249	42	182	185
M100	41	19	35	33	14	22	24
M200	72	30	65	49	16	30	31
M300	107	37	92	65	23	39	43
引裂き強度 _{MPa}	59	38	60	50	17	36	38
反発弾性 %	53	41	27	48	53	57	61
硬さ JIS-A	70	65	73	75	66	75	83
酸価指数	22.5	23.5	25.5	24.5	24.5	21.5	21.0
摩耗 _{mg}	460	239	46	143	539	222	91

註1: Kg/cm²

註2: Kg/cm

比較例4

ゴム用充填剤として市販されている炭酸カルシウム(白石工業㈱:白飽華O)を実施例2と同様にして各種ゴムに配合し、スチームプレスで加硫して物性を測定した。そのうちのEPDMについての測定結果を第2表に例示する。

比較例5

ゴム用充填剤として市販されているホワイトカーボン(日本シリカ工業㈱:ニップシールVN-3)を実施例2と同様にして各種ゴムに配合し、スチームプレスで加硫して物性を測定した。そのうちのEPDMについての測定結果を第2表に例示する。

第2表の結果から明らかなように、本発明の水酸化マグネシウムは各種ゴムに添加してホワイトカーボンと同等あるいはそれ以上の補強性を得られ、従来の水酸化マグネシウムより極めて良好な物性のゴムとなる。

【発明の効果】

本発明の水酸化マグネシウムは、これを樹脂に

配合したとき、その粒子が小さいことと分散が良いことにより、樹脂組成物が透明性を示し、しかも紫外線を通さないという、従来全く知られていない性質を付与する。この性質を利用して、例えば食品や薬品など紫外線によって変質する物質の包装容器などに広く応用することができる。

本発明の水酸化マグネシウムは、これを各種ゴムに配合したとき、白色充填剤としてホワイトカーボンと同等あるいはそれ以上の補強性を持ちながら、加工性が良く、他の白色充填剤に多く見られる加硫の遅れがなく、組成物は難燃性、耐酸、耐アルカリ性にすぐれ、またNBRのように燃焼によりシアンガスを発生するものではガスの発生が抑制されるという、さまざまな優れた特徴を有するので各種ゴムの用途拡大に寄与する。

4. 図面の簡単な説明

第1図はエチレン-アクリル酸エチル共重合体フィルム(0.1mm)の波長(nm)と透過率(%)との関係を示すグラフである。

以上

第1図

